

Langmuir-Blodgett법을 이용한 Hexyltriphenyl-phosphonium-TCNQ착체의 초박막 제조

강우형 · 김영환 · 손병청 · 황교현* · 한정수**

홍익대학교 공과대학 화학공학과
* 대전산업대학교 화학공학과
** 국방연구원

The preparation of Ultra-thin films of Hexyltriphenyl-phosphonium-TCNQ complex by using Langmuir-Blogett method

Kang, Woo-Hyeong · Kim, Young-Kwan · Sohn, Byoung-Chung
Hwang, Kyo-Hyun* · Han, Jong-Soo**

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University
** Dept. of Industrial Chemistry, National Industrial University of Taejon*
*** Agency for Defence development*

(Received Aug., 14, 1995)

ABSTRACTS

Ultra-thin films of hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1) complex were formed on various substrates by Langmuir-Blodgett technique, where hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1) complex was synthesized by attaching hexyltriphenylphosphonium group to TCNQ.

The reaction product was identified with FT-IR, and UV-Vis absorption spectroscopies. The formation of ultra-thin films of hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1) complex was confirmed also by FT-IR, and UV/Vis absorption spectroscopies.

I. 서 론

차세대 인공두뇌 컴퓨터를 만들려는 시도는 국제적인 과제로 제안되고 있으며, 이를 실현하기 위해서는 1cm^3 내에 적어도 $10^{15}\sim 10^{18}$ 개 이상의 소자가 들어가야 하므로 100\AA 의 두께를 가진 초박막화된 소자라야 인공두뇌 컴퓨터 소자의 기본 구조가 되는 것으로 알려져 있다. 그러나 무기재료인 실리콘을 주로 사용하고 있는 현재의 반도체 산업과 가공 기술의 측면에서 집적도의 급격한 진전과 함께 고집적화의 한계가 인식

되어 전혀 새로운 물질의 출현을 기대하게 되었다. 그러한 관점에서 유기분자에 바탕을 둔 분자단위의 분자소자를 개발하기 위하여 유기초박막을 제작하려는 시도가 이루어지고 있다.

유기초박막을 제작하려는 대표적인 방법으로는 Langmuir-Blodgett(이하 LB)법이 있다.^{2, 3)} LB막 제작을 위한 구성재료로는 분자내에 소수성 부분과 친수성 부분을 함께 가지고 있어 수면 위에서 쉽게 단분자막을 형성하여야 한다. 그러나 소수성 부분이 크면 클수록 규칙적인 배열이 힘들게 되며, 반대로 친수성 부분이 크면 물에 용해되어 막의 형성이 어렵게 된다. 특

히 성막물질의 요건은 막성분이 쉽게 분해되거나 파손되지 않아야 하며, 일정한 표면장력을 유지해야 하고 전기적 특성을 갖추어야 한다.^{4,5)}

본 연구에서는 LB법을 이용하여 분자 단위의 일정한 배열과 배향으로 고체 표면에 누적한 뒤에 화학적, 물리적, 전기적 특성을 확인하기 위하여 전하이동착물로서의 높은 기능성이 기대되는 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(HTPP-TCNQ)착물을 합성하고,¹⁾ FT-IR, UV/Vis spectroscopy 및 원소분석으로 구조 및 특성을 확인하였다. 그리고 LB막 제작시 사용되는 분산용매를 선택하기 위하여 용매 중에서의 착물의 안정성을 측정하고자 하였다. 또한, subphase를 염처리한 후 π -A 등온곡선 실험을 하여 LB막 누적조건을 결정하고 석영(quartz)기판에 Z type으로 3, 5, 7층을 각각 누적하여 분자수준에서의 막의 두께조절 가능성을 보고자 하였다.

II. 실험

1. 시약 및 시기

합성에 사용한 시약은 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 각종 용매는 건조 및 정제하여 사용하였다. 반응 생성물의 확인을 위하여 IR 스펙트럼은 Nicolet Magna 550 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 KBr박막을 만들어 확인하였으며, UV/Vis 스펙트럼은 Hewlett Packard 8452ADV-7 spectrophotometer를 이용하여 acetonitrile용액에서 확인하였으며, 원소분석은 Carlo Erba 1108을 이용하여 확인하였다. 합성된 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 LB막 제작을 위한 π -A 측정 및 누적 장치로 KSV사의 모델 3000을 사용하였고, 이 때 subphase로 사용된 18M Ω -cm의 초순수는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system으로 제작하였다.

누적확인을 위한 측정은 위와 동일한 UV/Vis 그리고 FT-IR spectrophotometer를 사용하였다.

2. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(4)의 합성

합성단계는 아래 Fig. 1과 같이 1,4-cyclohexanedione으로부터 3단계 반응을 거쳐서 전자받개인 Li-TCNQ를 합성하였으며 hexyl bromide와 triphenyl-

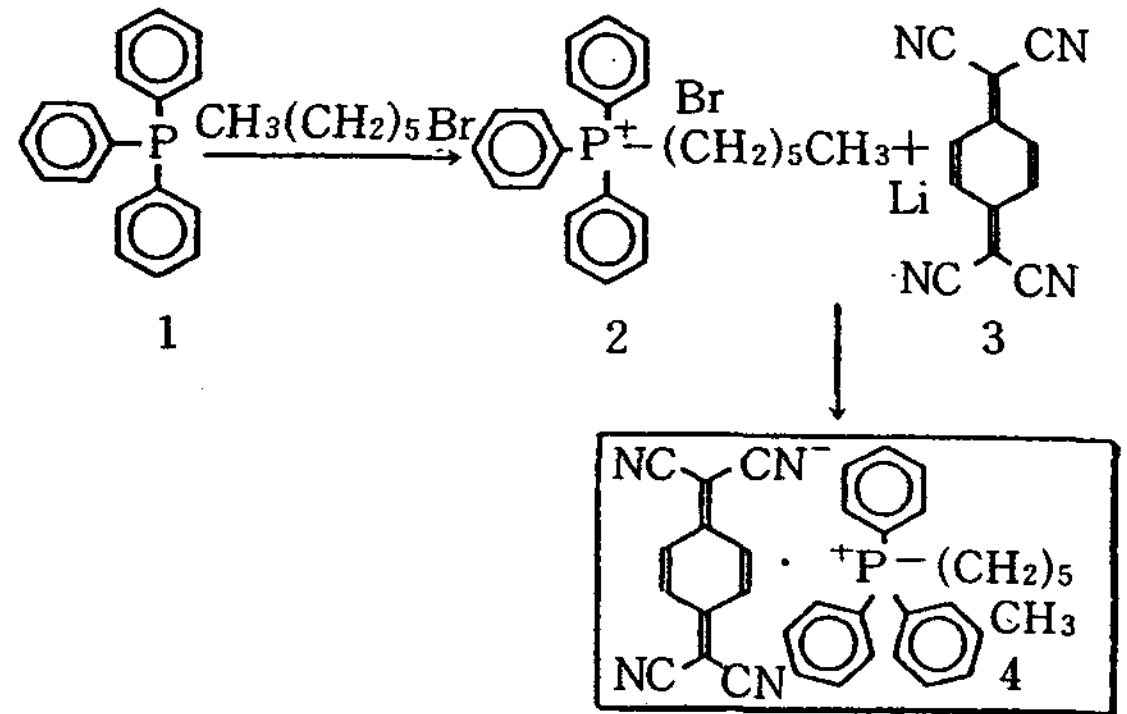


Fig. 1. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1) 착물의 합성.

phosphonium으로부터 전자주개인 hexyltriphenylphosphonium bromide를 합성하고, 그리고 LiTCNQ와 hexyltriphenylphosphonium bromide를 서로 반응시켜 Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(HTPP-TCNQ)착물을 합성하였다.

hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(HTPP-TCNQ)착물의 합성과정은 다음과 같다.

250mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 환류냉각기를 부착시킨 다음 1g의 2와 30mL의 ethanol을 넣고 질소분위기 속에서 가열하면서 완전히 녹이고 0.493g의 3을 30mL ethanol에 같은 조건으로 완전히 녹인 용액을 한 번에 가하고 2시간 동안 방치하여 여과하고 ethanol 및 ether로 씻어 준 후 공기 중에서 ether를 날려보낸 다음 진공데시케이터에서 감압 건조하여 암청색결정(4)을 0.95g(74%) 얻었다.

III. 결과 및 고찰

1. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(4)의 분석
최종 반응 생성물인 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ착물의 합성결과를 확인하기 위하여 ¹H-NMR, FT-IR, UV/Vis 그리고 원소분석을 실시하였다.

1) FT-IR spectrophotometer에 의한 분석

FT-IR 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었으며, 3100~3000cm⁻¹에서는 aromatic의 C-H결합의 신축진동이 일어나고, 2932~2859cm⁻¹에서는 지방족의 C-H결합의 신축진동이 일어나고, 2190, 2187 그리고 2159cm⁻¹에서는 -CN의 삼중결합의 신축진동이 강하게

일어나고, 1591, 1505, 1440 cm^{-1} 에서는 P-PH결합의 신축진동이 일어난다. 따라서 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 구조임을 확인할 수 있었다.

2) UV/Vis spectrophotometer에 의한 분석

Acetonitrile을 용매로 사용하여 확인한 UV/Vis spectrum은 Fig. 3에 나타내었으며 740, 700, 그리고 420nm에서 흡수 피이크를 나타냈으며 740 그리고 700nm에서 나타난 흡수 피이크로 보아 착물임을 확인할 수 있었다.¹⁾ LB막 누적을 위한 기초적인 특성

조사를 하기 위하여 합성한 물질에 대한 용매의 안정성을 시험하였는데 acetonitrile, benzene 그리고 chloroform 등을 용매로 사용하였으며 그 결과를 Fig. 3~5에 각각 나타내었다. Fig. 3과 5에서는 760nm 부근에서 흡수 peak를 볼 수 있으나, Fig. 4에서는 그러한 흡수 peak를 볼 수 없다. 이것은 TCNQ착체가 분해되었기 때문인 것으로 판단되며 따라서, hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착체는 benzene 용매에는 불안정한 것으로 생각된다.

3) 원소분석

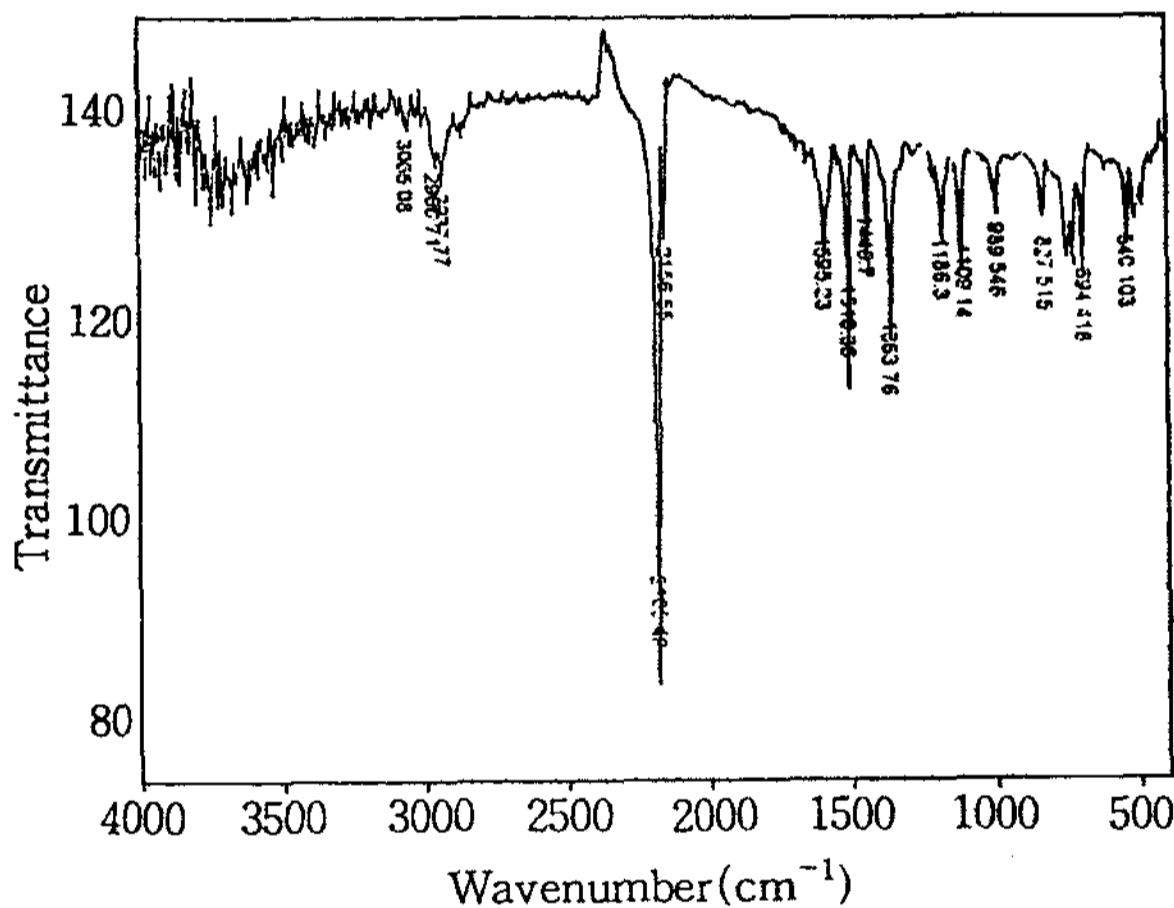


Fig. 2. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 FT-IR 스펙트럼.

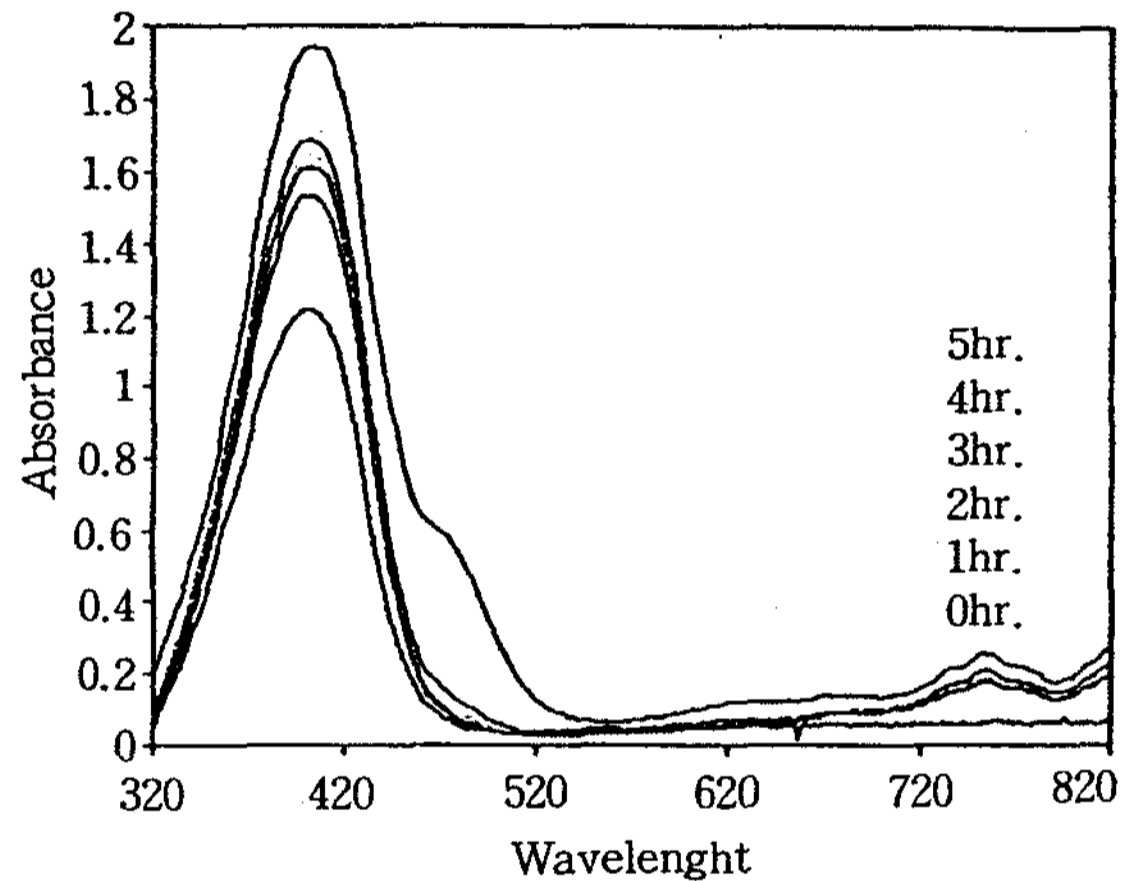


Fig. 4. Benzene 용매에 녹인 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 시간변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

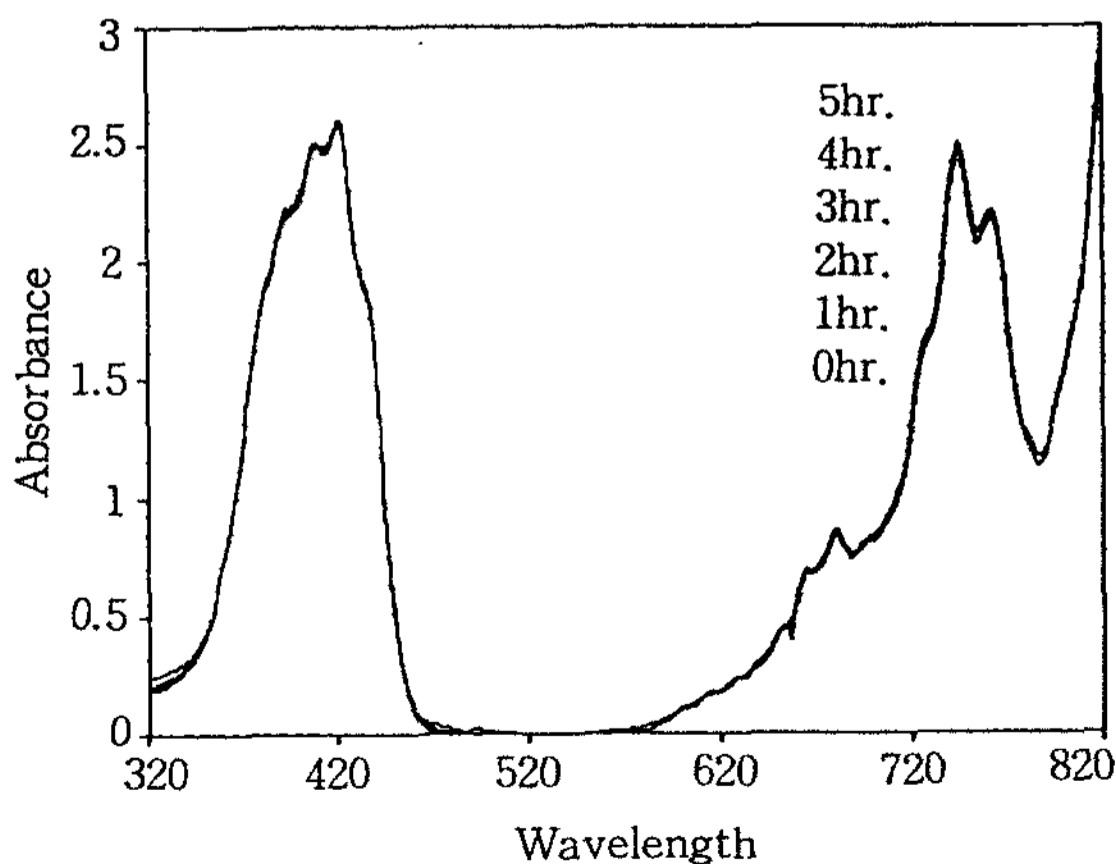


Fig. 3. Acetonitrile 용매에 녹인 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 시간변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

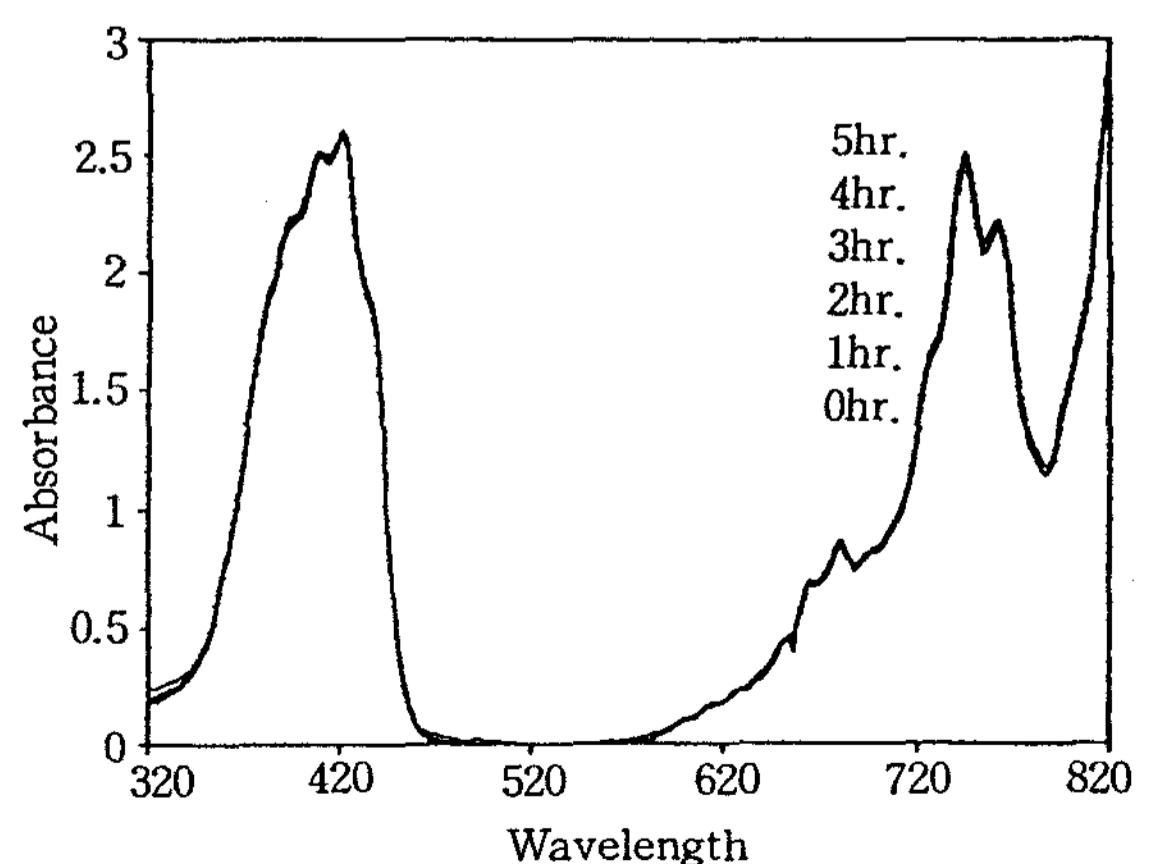


Fig. 5. Chloroform 용매에 녹인 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 시간변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

원소분석 결과를 Table 1에 나타내었으며, 성분 분석 결과에서 측정치를 보면 측정 오차 범위내에 드는 정도의 차이를 보이고 있는 수소를 제외한 탄소와 질소는 계산치와 잘 일치하고 있으므로 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물임을 확인하였다.

2. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 LB막 누적

1) π -A 등온선

LB막 누적을 위한 기초적인 특성 조사를 하기 위하여 π -A 실험을 하였으며 그 결과가 Fig. 6, 7에 나와 있다. Fig. 6에서는 농도와 온도를 고정시키고 분산량을

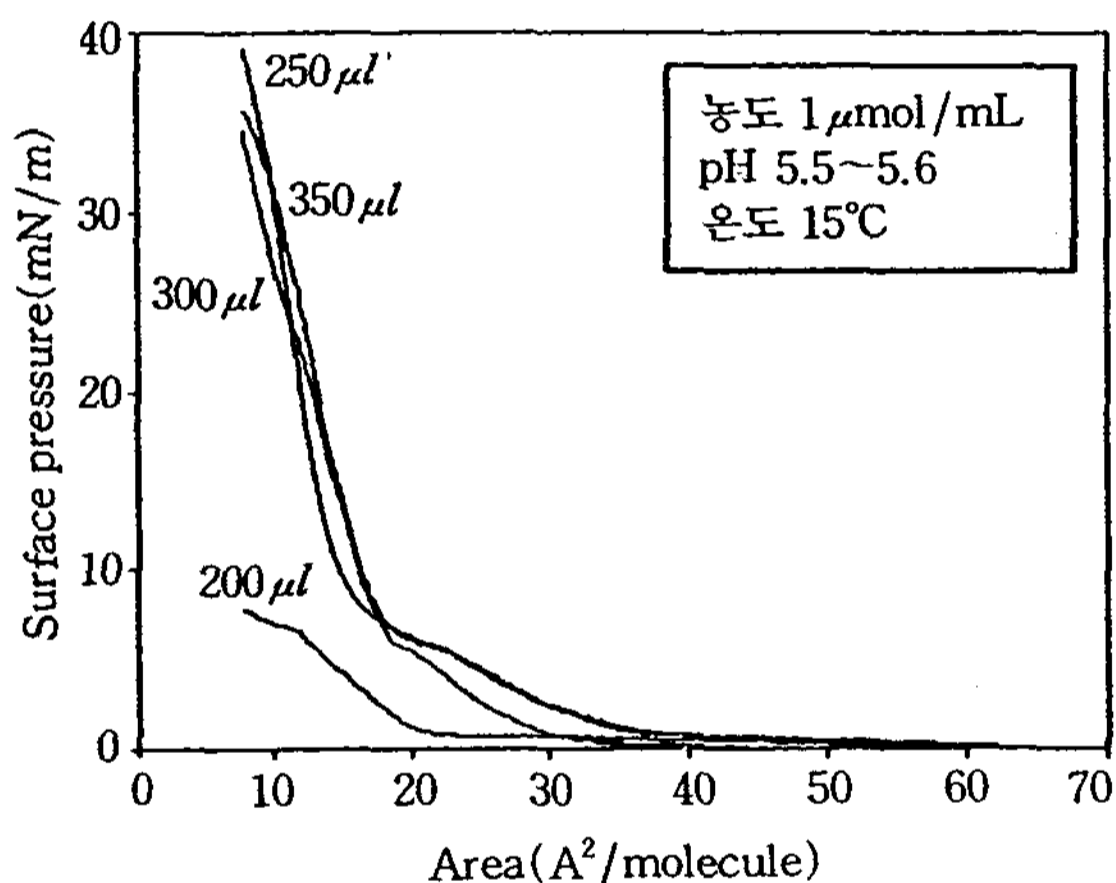


Fig. 6. 분산량 변화에 따른 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 π -A 등온선.

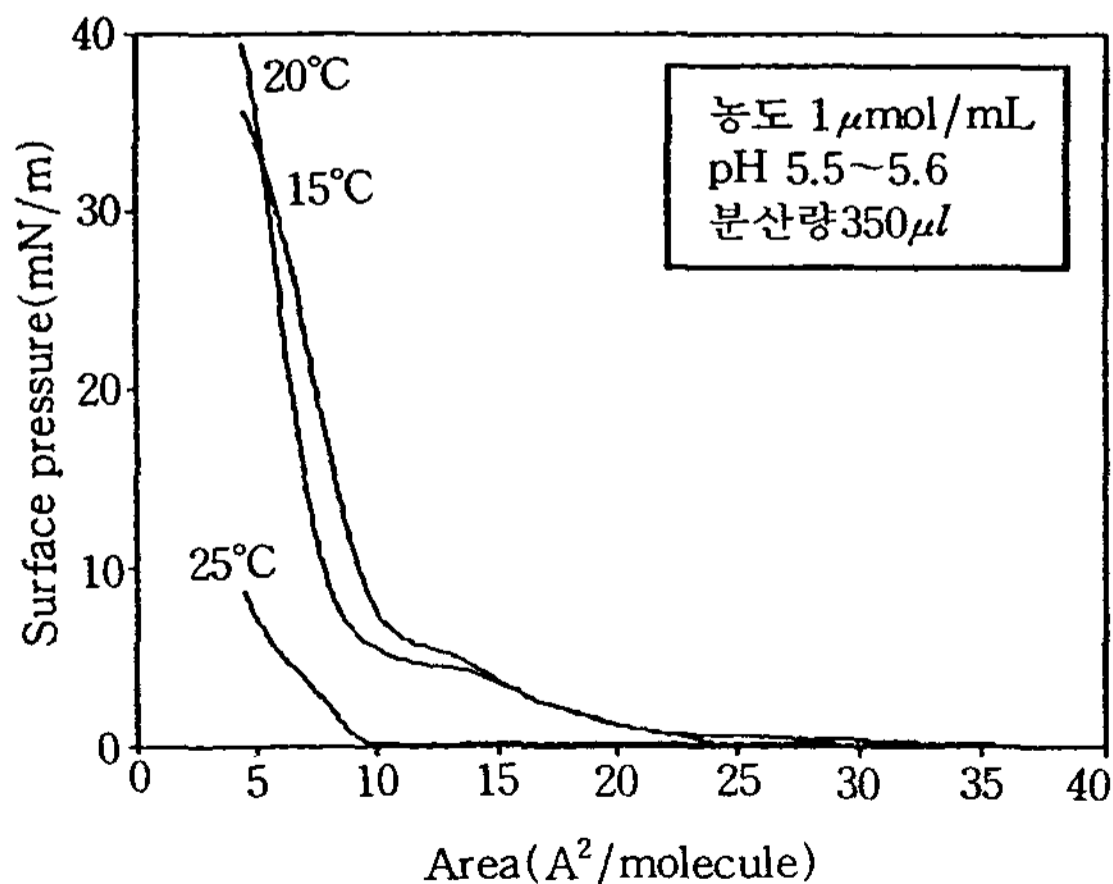


Fig. 7. Subphase의 온도변화에 따른 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 π -A 등온선.

을 변화시켰을 때의 π -A변화를 관찰한 결과이며, Fig. 7은 농도와 분산량을 고정시켰을 때의 온도변화에 따른 π -A특성을 관찰 것이다. 이 때 농도는 클로로포름을 용매로 사용하여 $1\mu\text{mol/mL}$ 로 하였으며 subphase는 CdCl_2 와 KHCO_3 로 염처리를 하여 pH를 5.5~5.6로 유지한 후 실험하였다.

2) LB막의 누적 조건

π -A 등은 실험 결과 표면압이 20mN/m 정도에 고체막을 형성하는 것으로 예상되어, 이 표면압에서 막을 누적하였으며, 막의 누적을 위해 사용한 기판과 구체적인 누적조건은 Table 2와 같았다.

3) LB막 누적 후의 UV/Vis 스펙트럼

Fig. 8은 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물을 클로로포름에 녹여 $350\mu\text{l}$ 를 뿌려 준 후, 10분 정도 방치한 다음 Z type의 막을 친수처리한 석영(quartz)기판에 3, 5, 7층으로 다양하게 변화시키면서

Table 1. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1) 착물의 원소분석 결과

	계산값(%)	측정값(%)
C	78.37	78.30
H	5.85	5.95
N	10.16	10.20

Table 2. LB막 누적의 조건

Order	Factor	Condition
1	Method	Vertical dipping of Kuhn type
2	Instrument	KSV model 3000
3	Subphase	Ultra pure water ($18\text{M}\Omega\text{-cm}$)
4	Subphase Temp.	15°C
5	Solvent	Chloroform(CHCl_3)
6	Solvent conc.	$1\mu\text{mol/mL}$
7	Surface pressure	20mN/m
8	Compression speed	2mN/m/min
9	Dipping speed	2mm/min
10	Dipping type	Z type
11	Substrates	① UV spectrum : Quartz ② FT-IR : n-type Si wafer[100]

누적시킨 후 측정된 자외선 흡수 스펙트럼이다. Fig. 9는 Fig. 8의 자외선 흡수 스펙트럼 중에서 382nm의 파장에서의 absorbance를 나타내는 것인데 누적 층수의 증가에 따라 그 absorbance가 비례적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 분자 수준에서 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 나타낸다.

4) LB막 누적 후의 FT-IR 스펙트럼

Table 10은 친수처리한 석영(quartz)기판에 hexy-

ltriphenylphosphonium-TCNQ LB막을 42층 누적하여 FT-IR을 이용하여 분석한 결과이다.

Fig. 2에서 보여 주고 있는 합성한 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ의 스펙트럼에서 나타나는 3100~3000cm⁻¹에서는 aromatic의 C-H결합의 신축진동이 일어나고, 2932~2859cm⁻¹에서는 지방족의 C-H결합의 신축진동이 일어나고, 2190, 2187 그리고 2159cm⁻¹에서는 -CN의 삼중결합의 신축진동이 강하게 일어나고, 1591, 1505, 1440cm⁻¹에서는 P-PH결

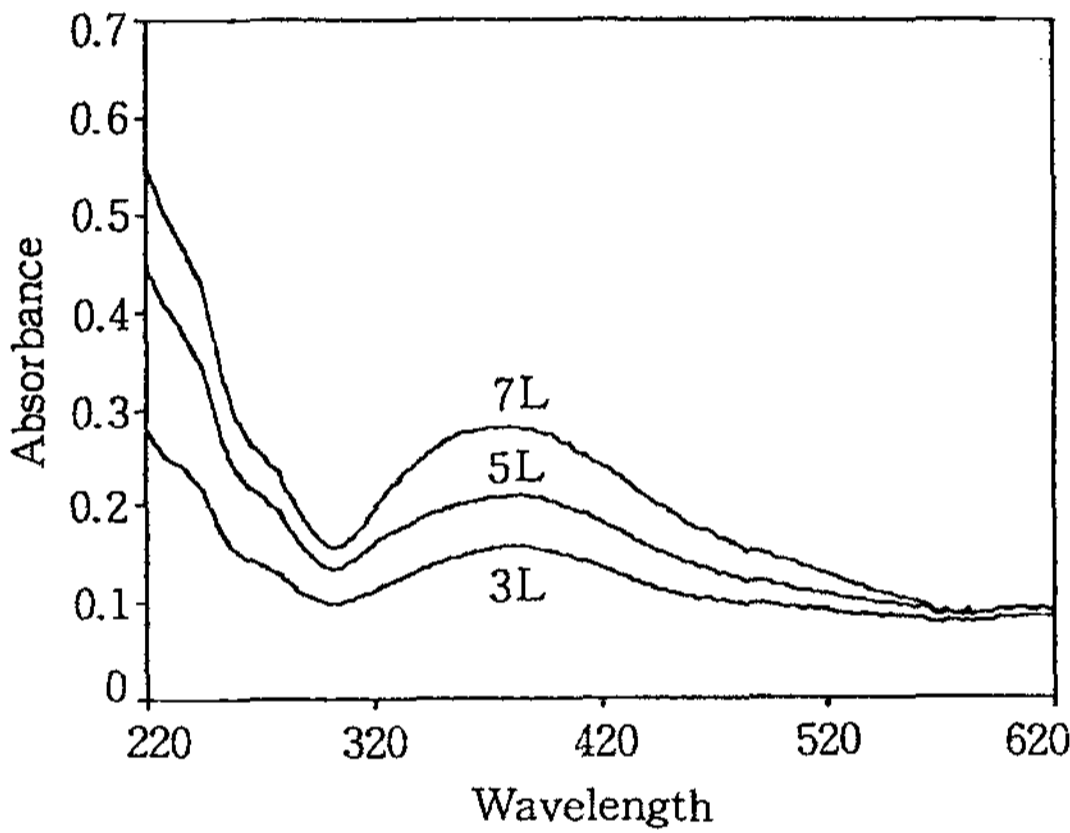


Fig. 8. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물 LB막의 막 두께의 변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

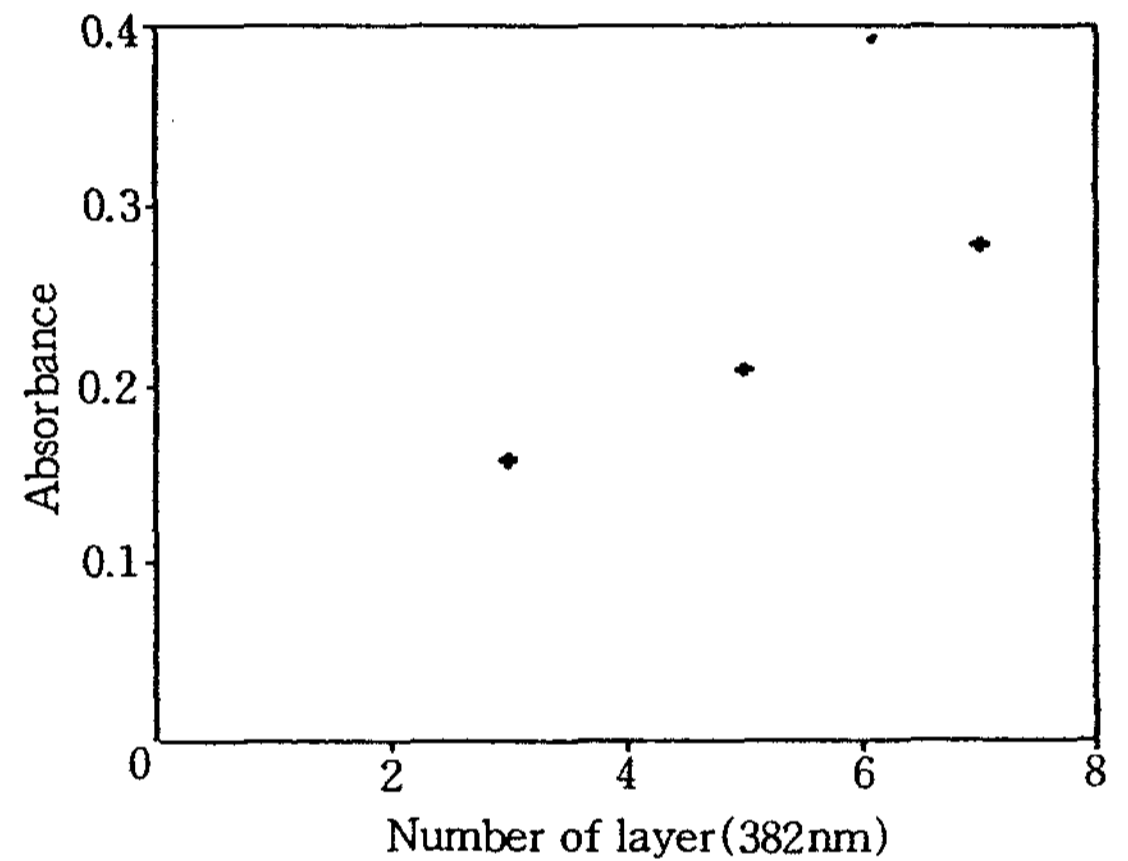


Fig. 9. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물 LB막의 막 두께의 변화에 따른 382nm에서의 absorbance의 변화 관계.

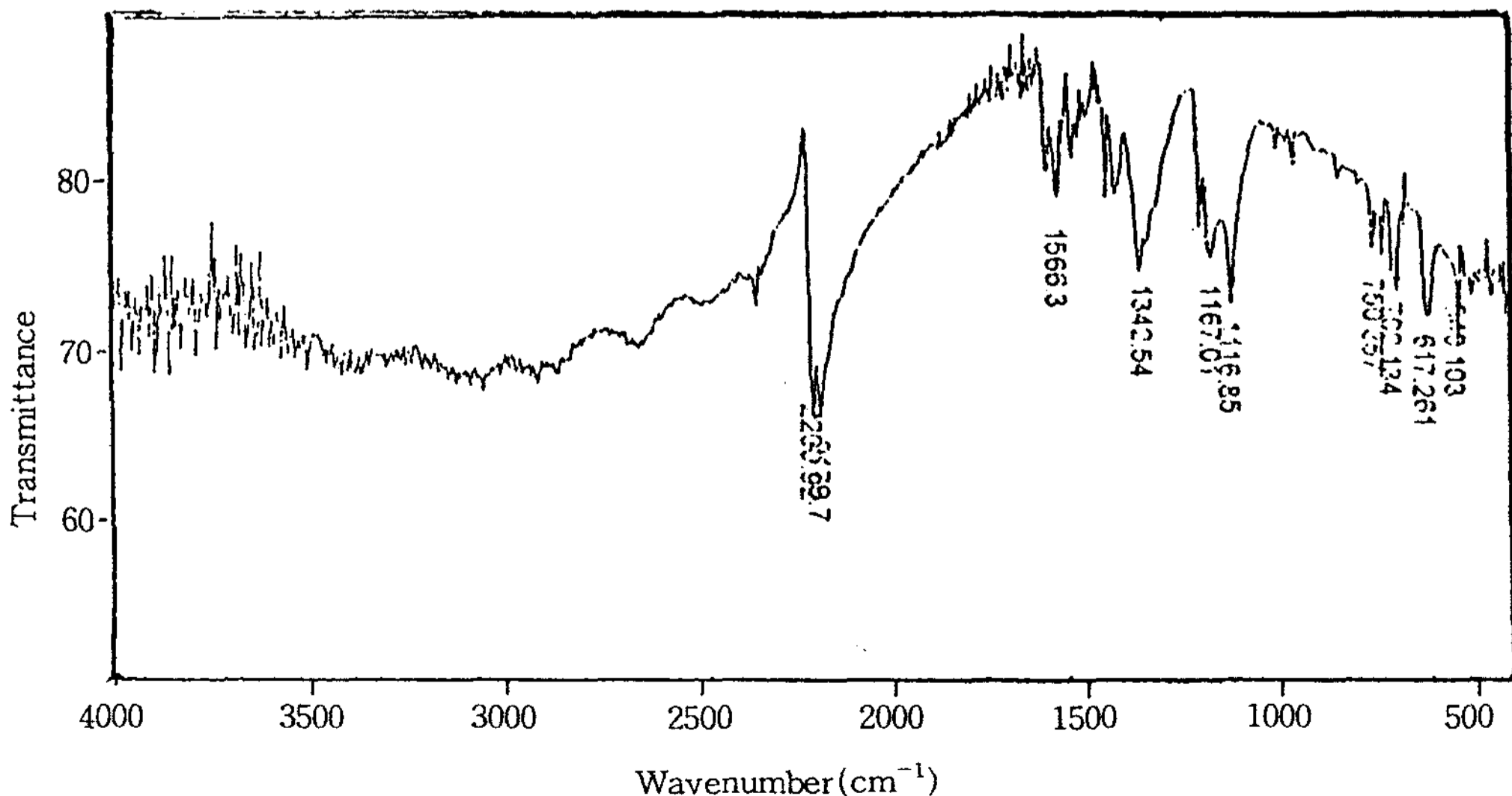


Fig. 10. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물을 55층 누적시킨 LB막의 FT-IR 스펙트럼.

합의 신축진동이 일어나는데, Fig. 10에서도 주요 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 LB법에 의하여 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (1:1)착물의 초박막이 형성되었음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ를 합성하여 LB막을 제작한 후, 자외선 흡수 및 적외선 투과 스펙트럼을 이용하여 누적 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물의 합성이 완료되었음을 CHN원소분석, FT-IR, UV/Vis spectrophotometer, $^1\text{H-NMR}$ spectrometer에 의하여 확인하였다.

2. 온도조건, barrier, dipping speed, subphase의 조건 등을 각각 15°C , 18mm/min, 2mm/min, pH 5.5~5.6으로 한 경우에 π -A등온선의 특성이 가장 좋은

것으로 확인되었다.

3. LB법에 의하여 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(1:1)착물 초박막의 제작 및 두께를 분자 수준에서 제어할 수 있음을 UV/Vis 스펙트럼으로 확인되었다.

문 헌

1. 한 종수 외 2명, J. of Korean Oil Chemist. Soc., Vol. 12, No. 1, pp. 115~118, 1995.
2. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, Jr. and J. H. Perlstein: J. Am. Chem. Soc. 95, pp. 848, 1973.
3. 福田清成: 新實驗化學講座, 18, pp. 441, 1977.
4. 入山啓治: 化學工業, 8, pp. 708, 1987.
5. 入山啓治: LB膜의 分子, 共立出版, pp. 25~42, 1988.